

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03204870 A**

(43) Date of publication of application: **06.09.91**

(51) Int. Cl.

C07D307/33
C07D305/12
// C07B 61/00

(21) Application number: **02246341**

(22) Date of filing: **18.09.90**

(30) Priority: **04.10.89 JP 01257980**

(71) Applicant: **MITSUBISHI KASEI CORP**

(72) Inventor: **OTAKE MASAYUKI**
MIYAZAWA CHIHIRO
TAKAHASHI KAZUNARI
KAMEO HIROSHI

(54) **PRODUCTION OF LACTONES**

(57) **Abstract:**

PURPOSE: To obtain lactones in high yield and to stabilize catalytic activity by hydrogenating a dicarboxylic acid, anhydride and/or ester thereof in the presence of ruthenium-based catalyst.

CONSTITUTION: A dicarboxylic acid, a dicarboxylic acid anhydride and/or a dicarboxylic ester is hydrogenated in the presence of a ruthenium based catalyst in a liquid phase at 50-250°C under 0.1-100kg/cm² G pressure to

give the objective lactone. A ruthenium-based catalyst containing (A) ruthenium, (2) an organic phosphine and (3) a conjugated salt group of acid having pka smaller than 2 is used as the ruthenium-based catalyst. A catalytic solution prepared by removing the lactone from the hydrogenated reaction product is recycled for hydrogenation reaction. Concentration of free organic phosphine in a liquid phase in hydrogenation reaction zone is maintained preferably 0.01-0.1wt. %.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-204870

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月6日

C 07 D 307/33
305/12

6971-4C C 07 D 307/32

F※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ラクトン類の製造法

⑯ 特 願 平2-246341

⑰ 出 願 平2(1990)9月18日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)10月4日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-257960

㉑ 発 明 者 大 竹 正 之 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内㉒ 発 明 者 宮 沢 千 尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工
場内㉓ 発 明 者 高 橋 和 成 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工
場内

㉔ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉕ 代 理 人 弁理士 木 邑 林

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

ラクトン類の製造法

2 特許請求の範囲

(1) ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを、(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKaが2よりも小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒の存在下において液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応生成物からラクトン類を分離した触媒液を水素化反応に循環し、かつ水素化反応帯域の液相における遊離の有機ホスフィンの濃度を0.01～0.1重量%の範囲に保持することを特徴とするラクトン類の製造法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はラクトン類の製造法に関するものである。詳しくは、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルをルテニウム系触媒の存在下において液相で水素化することに

よりラクトン類を製造する方法の改良に関するものである。

(従来の技術)

ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを水素化してラクトン類を製造する方法は古くから検討されており、これまでに多数の提案がなされている。例えば触媒として、ニッケル系触媒(特公昭43-6947号公報)、コバルト系触媒(特開昭51-95057号公報)、銅-クロム系触媒(特公昭38-20119号公報)、銅-亜鉛系触媒(特公昭42-14463号公報)等の固体触媒を使用し、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。

一方、均一系のルテニウム系触媒を使用して上記の水素化反応を行なう方法も知られ、例えば米国特許3957827号には、 $[RuX_n(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテニウム系触媒を使用し40～400 psiの加圧下で水素化してラクトン類を製造する方法が記載され、また米国特許4485246号には、同様の触媒による水素化反応を有機アミンの存在下で行なうこ

とが記載されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のニッケル系触媒、コバルト系触媒、銅-クロム系触媒、銅-亜鉛系触媒等の固体触媒を使用する従来の方法は、反応条件が、250℃以上かつ数十気圧以上の苛酷な条件の採用は避けられないという問題点があった。一方、上記均一系のルテニウム系触媒を使用する方法は、比較的温和な条件下で水素化反応が進行するという特徴がある半面、触媒活性がやや低水準であるうえ、触媒寿命が短かく、またハロゲンを使用しているため反応装置の腐蝕が生ずるという問題がある。

そこで本出願人は、先に触媒としてルテニウム、有機ホスフィン及びpKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒を使用し、液相で水素化する方法を提案した(特開平1-25771号公報)。この方法によれば高活性なルテニウム系触媒を使用するため、温和な条件下で少量の触媒の使用により良好に水素化反応を行うことができ

るが、反応生成物からラクトン類を分離した触媒液を水素化反応に循環して、水素化反応を継続すると、目的とするラクトン類の収率が低下すると共に触媒活性が低下する問題がある。

本発明はルテニウム系触媒を使用する方法における上述の問題を解決し、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルから、工業的に有利にラクトン類を製造することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明等は、ルテニウム系触媒を使用し上記の水素化反応を継続した場合に、ラクトン類の収率が低下すると共に触媒活性が低下する原因について検討した結果、触媒成分中の有機ホスフィンの一部が、原料ジカルボン酸類と反応することによるとの知見を得た。

本発明者等は上記の知見に基づいて更に検討した結果、ルテニウム、有機ホスフィン及びpKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒を使用してジカルボン酸、ジカルボン酸

無水物及び/又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する場合、水素化反応生成物からラクトン類を分離した触媒液を水素化反応に循環使用し、かつ水素化反応帯域の液相における遊離の有機ホスフィンの濃度を0.01~0.1重量%の範囲に保持すると、ラクトン類の収率が低下することなく、しかも安定した触媒活性が保持されて効率よくラクトン類を製造することができることを確認し本発明を達成した。即ち、本発明の要旨は、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルを、(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKaが2よりも小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒の存在下において液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応生成物からラクトン類を分離した触媒液を水素化反応に循環し、かつ水素化反応帯域の液相における遊離の有機ホスフィンの濃度を0.01~0.1重量%の範囲に保持することを特徴とするラクトン類の製造法に存する。

本発明を詳細に説明するに、本発明における原料物質としては、炭素数3~7の飽和又は不飽和のジカルボン酸、それ等の無水物、もしくはそれ等のエステルが挙げられ、エステルとしては低級アルキルエステルが好ましい。具体的には例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、コハク酸-ジ-n-ブチル等が使用される。

本発明におけるルテニウム系触媒としては、その詳細は後述するが、(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKaが2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒、あるいはこのルテニウム系触媒に更に(ニ)中性配位子を含有させた触媒が挙げられる。

本発明は、上述のジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルを上記ルテニウム系触媒の存在下に液相で水素化してラクトン類を製造する際に、水素化反応生成物からラクトン類を分離した触媒液を水素化反応に循環し、

かつ水素化反応帯域の液相における遊離の有機ホスフィンの濃度を0.01~0.1重量%、好ましくは0.02~0.05重量%の範囲に保持することを骨子とするものである。液相中の遊離の有機ホスフィンの濃度が0.1重量%を超えると、原料と反応して高沸点物が副生し、一方、遊離の有機ホスフィンの濃度が0.01重量%未満の場合には、ルテニウム錯体中の有機ホスフィンまでが副反応に消費されるものと考えられ、反応液中にルテニウム金属の析出が認められ、触媒活性の低下も著しい。更に、有機ホスフィンは非常に酸化され易く、連続運転中に有機ホスフィンオキシドとして消費されることが判明し、その分の補給も考慮する必要がある。

反応帯域の有機ホスフィンの濃度を上記の範囲に調節するには、例えば触媒液を反応器に循環する経路に有機ホスフィンの供給容器を設置し、触媒液中の遊離の有機ホスフィンの濃度が0.01~0.1重量%となるような量の有機ホスフィンを、この容器から随時補給する方法が採用される。

このような方法により、原料物質との有機ホス

ム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は、反応溶液1リットル中のルテニウムとして通常0.01~100ミリモル、好ましくは0.1~10ミリモルである。

(ロ) 有機ホスフィン：

有機ホスフィンは、主触媒である(イ)のルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。有機ホスフィンの具体例としては、トリ-n-オクチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキル

フィンとの反応に基づく副反応が抑制されてラクトン類の収率が向上すると共に、触媒活性が安定に保持される。

以下に本発明をさらに詳細に説明するに、本発明における前示(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有し、場合により中性配位子を含有していてもよいルテニウム系触媒の詳細は次の通りである。

(イ) ルテニウム：

ルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、ルテニウムアセチルアセトナート、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウ

ムホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン類が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は、ルテニウム1モルに対して、通常0.1~100モル程度、好ましくは3~100モルである。また、有機ホスフィンは、それ自体単独で、あるいはルテニウム系触媒との複合体の形で、反応系に供給することができる。

(ハ) pKa値が2より小さい酸の共役塩基：

pKa値が2より小さい酸の共役塩基は、ルテニウム系触媒の付加的促進剤として作用し、触媒調製中又は反応系中において、pKa値が2より小さい酸の共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としては、pKa値が2より小さいプレンステッド酸又はその各種の塩等が用いられる。具体的には例えば、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩

素酸、焼酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロ
 焼酸、タングステン酸、焼モリブデン酸、焼タン
 グステン酸、シリコンタングステン酸、ポリケイ
 酸、フルオロスルホン酸等の無機酸類、トリクロ
 ロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタ
 ンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、
 ラウリルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-ト
 ルエンスルホン酸等の有機酸、あるいはこれ等の
 酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩が挙げられ
 る。また、これ等の酸の共役塩基が反応系で生成
 すると考えられる酸誘導体、例えば酸ハロゲン化
 物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で添加
 しても同様の効果が得られる。これ等の酸又はそ
 の塩の使用量は、ルテニウム1モルに対して通常
 0.5~100モル、好ましくは1~20モルの範囲であ
 る。

上記(イ)、(ロ)及び(ハ)の成分の外に、場合に
 より含有することができる(ニ)中性配位子として
 は、水素、エチレン、プロピレン、ブテン、シク
 ロペンテン、シクロヘキセン、ブタジエン、シク

ロペンタジエン、シクロオクタジエン、ノルボナ
 ジエン等のオレフィン類、ジエチルエーテル、ア
 ニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ア
 セトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シク
 ロヘキサノン、プロピオン酸、カプロン酸、酪酸、
 安息香酸、酢酸エチル、酢酸アリル、安息香酸ベ
 ンジル、ステアリン酸ベンジル等の含酸素化合物、
 酸化窒素、アセトニトリル、プロピオニトリル、
 ベンゾニトリル、シクロヘキシルイソニトリル、
 ブチルアミン、アニリン、トルイジン、トリエチ
 ルアミン、ピロール、ピリジン、N-メチルホルム
 アミド、アセトアミド、1,1,3,3-テトラメチル尿
 素、N-メチルピロリドン、カプロラクタム、ニト
 ロメタン等の含窒素化合物、二硫化炭素、n-ブチ
 ルメルカプタン、チオフェノール、ジメチルスル
 フィド、ジメチルジスルフィド、チオフェン、ジ
 メチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等
 の含硫黄化合物、トリブチルホスフィンオキシド、
 エチルジフェニルホスフィンオキシド、トリフェ
 ニルホスフィンオキシド、ジエチルフェニルホス

フィネート、ジフェニルメチルホスフィネート、
 ジフェニルエチルホスフィネート、o,o'-ジメチル
 メチルホスホノチオレート、トリエチルホスファ
 イト、トリフェニルホスファイト、トリエチルホ
 スフェート、トリフェニルホスフェート、ヘキサ
 メチルホスホリクトリアミド等の有機ホスフィ
 ン以外の含燐化合物が挙げられる。

本発明の方法は、特に溶媒を使用せず、原料物
 質または反応生成物自体を溶媒として実施するこ
 とができるが、原料物質以外に他の溶媒を使用す
 ることもできる。

このような溶媒としては、例えばジエチルエー
 テル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレ
 ングリコールジエチルエーテル、トリエチレング
 リコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエー
 テル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセト
 フェノン等のケトン類；メタノール、エタノール、
 n-ブタノール、ベンジルアルコール、エチレング
 リコール、ジエチレングリコール等のアルコール
 類；フェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、

トルイル酸等のカルボン酸類；酢酸メチル、酢酸
 n-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類；
 ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリ
 ン等の芳香族炭化水素；n-ヘキサン、n-オクタン、
 シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメ
 タン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハ
 ロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼ
 ン等のニトロ化炭化水素；N,N-ジメチルホルムア
 ミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロ
 リドン等のカルボン酸アミド；ヘキサメチルリン
 酸トリアミド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファ
 ミド等のその他のアミド類；N,N'-ジメチルイミ
 ダゾリドン、N,N,N,N'-テトラメチル尿素等の尿素
 類；ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン
 等のスルホン類；ジメチルスルホキシド、ジフェ
 ニルスルホキシド等のスルホキシド類；γ-ブチ
 ロラクトン、ε-カプロラクトン等のラクトン類
 ；トリグリム(トリエチレングリコールジメチ
 ルエーテル)、テトラグリム(テトラエチレング
 リコールジメチルエーテル)、18-クラウン-6等

のポリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸エステル類が挙げられる。

ルテニウム系触媒を調製するには、例えば、上述の触媒成分を含む溶液を不活性ガス雰囲気下で加熱処理すればよい。得られた触媒は、ルテニウム1原子当り2～4個程度の有機ホスフィンが配位した錯体構造を形成しているものと考えられる。そして錯体を形成していない余剰の有機ホスフィンのみがガスクロマトグラフィーにより遊離のホスフィンとして定量される。また、触媒系に pK_a が2より小さい酸の共役塩基を共存させた場合には、遊離の有機ホスフィン濃度が更に減少することから、該共役塩基と有機ホスフィンとの間にも溶液中で安定な錯体が形成されていると考えられる。

本発明の方法により、水素化反応を行うには、反応容器に、原料物質並びに有機ホスフィンの濃度を予め調節した前記の触媒成分を含む触媒液を導入し、さらに水素を導入する。水素は、窒素あ

るいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよい。反応温度は通常50～250℃、好ましくは100～220℃である。反応系内の水素分圧は特に限られるものではないが、工業的实施上は通常0.1～100 kg/cm²G、好ましくは1～50 kg/cm²Gである。反応生成液から蒸留、抽出等の通常の分離精製手段により目的物であるラクトン類を採取する。

ラクトン類を分離した触媒液は、その組成を定期的にチェックして、触媒液中の有機ホスフィン濃度を常に前記の所定濃度に保持するように、循環過程において適宜有機ホスフィンを補給して反応容器に循環する。

(実施例)

以下本発明を実施例及び比較例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

なお、反応生成物及び遊離の有機ホスフィンはガスクロマトグラフィーにより分析した。

実施例1

2は触媒容器、3は圧縮機、4は原料容器、5は気液分離器、6は蒸留塔、7は有機ホスフィン容器である。

触媒液の調製：

0.39 gのルテニウムアセチルアセトナート、3.70 gのトリオクチルホスフィン及び1.60 gのp-トルエンスルホン酸をトリエチレングリコールジメチルエーテルに溶解して全体で1000 mlとし、窒素雰囲気下において200℃で2時間加熱処理して触媒液を調製して触媒容器2に仕込んだ。触媒液中の遊離のトリオクチルホスフィン濃度は0.043重量%であった。

水素化反応：

この触媒液を触媒容器2から131 g/hrの流量で反応器1(500 ml加圧釜)に供給し、水素ガスを圧縮機3から320 ml/hrの流量で反応器1に供給し、反応器1の圧力を40 kg/cm²G、温度を205℃に保持した。一方、無水コハク酸80重量%及びγ-ブチロラクトン20重量%からなる原料液を、原料容器4から19 g/hrの流量で連続的に反応器1

触媒液の調製：

ルテニウムアセチルアセトナート0.296 g、トリオクチルホスフィン1.11 g及びp-トルエンスルホン酸0.485 gをトリエチレングリコールジメチルエーテル238 gに溶解し、窒素雰囲気下において200℃で2時間加熱処理して触媒液を調製した。触媒液中の遊離のトリオクチルホスフィン濃度は0.041重量%であった。

水素化反応：

上記触媒液全量を500 mlのSUS製加圧釜に仕込み、更に無水コハク酸80 gを加えて180℃に昇温し、水素圧40 kg/cm²Gで1時間水素化反応を行った。

反応液を分析したところ、無水コハク酸の転化率は71%であり、γ-ブチロラクトンの選択率は98%であった。また、反応液中の遊離のトリオクチルホスフィン濃度は0.02重量%に低下した。

実施例2

第1図に示す流通型反応装置を使用して水素化反応を実施した。第1図において、1は反応器、

に供給して水素化反応を行った。

反応混合物は気液分離器5に導入して廃ガスをバージした。ガス分離後の反応生成液は蒸留塔6に送給して、塔頂から生成γ-ブチロラクトン及び水を蒸留分離し、触媒液は塔底から抜出して触媒容器2に循環した。一方、触媒液中の遊離のトリオクチルホスフィンの濃度を0.04重量%に保持するように、有機ホスフィン容器7からトリオクチルホスフィンを連続的に供給した。

このような方法により30日間運転を継続し、生成物を分析したところ、γ-ブチロラクトンの過剰率及び収率は96.3%であり、反応開始5日以降の原料転化率は100%であった。

実施例3

実施例2において、触媒液中の遊離のトリオクチルホスフィンの濃度を0.10重量%に保持した以外は、実施例2と同様にして30日間運転を継続し、生成物を分析したところ、γ-ブチロラクトンの過剰率は93.9%であり、収率は93.0%であり、反応開始5日以降の原料転化率は99%であった。

原料転化率及びγ-ブチロラクトン(GBL)の過剰率を表1に示す。また、比較例として、反応開始から6日後及び7日後における結果を表1に併記する。

表 1

	経過 日数	TOPの 濃度(%)	原料転化率 (%)	GBLの 過剰率(%)
実施例4	1	0.038	88	92
実施例5	2	0.031	91	91
実施例6	3	0.023	95	93
実施例7	4	0.024	98	95
実施例8	5	0.015	95	88
比較例3	6	0.005	91	80
比較例4	7	<0.001	69	72

(注) TOP:トリオクチルホスフィン
GBL:γ-ブチロラクトン

比較例1

実施例2において、触媒液中の遊離のトリオクチルホスフィンの濃度を0.15重量%に保持した以外は、実施例2と同様にして30日間運転を継続し、生成物を分析したところ、γ-ブチロラクトンの過剰率は87.0%であり、収率は85.3%であり、反応開始5日以降の原料転化率は98%であった。

比較例2

実施例2において、触媒液中の遊離のトリオクチルホスフィンの濃度を0.20重量%に保持した以外は、実施例2と同様にして30日間運転を継続し、生成物を分析したところ、γ-ブチロラクトンの過剰率は67.8%であり、収率は65.1%であり、反応開始5日以降の原料転化率は96%であった。

実施例4～8及び比較例3～4

実施例2において、容器7からトリオクチルホスフィンを供給せず、その他は実施例2と同様にして水素化反応を実施した。

反応開始から1日～5日後における反応液中の遊離のトリオクチルホスフィン(TOP)濃度、原

表1に示すように、遊離のトリオクチルホスフィン濃度は反応開始から6日後には0.005重量%に低下し、7日後には0.001重量%以下となり、γ-ブチロラクトンの過剰率は大幅に低下した。(発明の効果)

本発明方法によれば、ルテニウム触媒を使用し、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する場合に、水素化反応生成物からラクトン類を分離した触媒液を水素化反応に循環使用し、かつ水素化反応帯域の液相における遊離の有機ホスフィンの濃度を0.01～0.1重量%の範囲に保持することにより、ラクトン類の収率が向上すると共に触媒活性が安定に保持され、工業的に実施する場合の価値は大きい。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施に使用される流通型反応設備の工程図を示す。

図中1は反応器、2は触媒容器、3は圧縮機、4は原料容器、5は気液分離器、6は蒸留塔、7

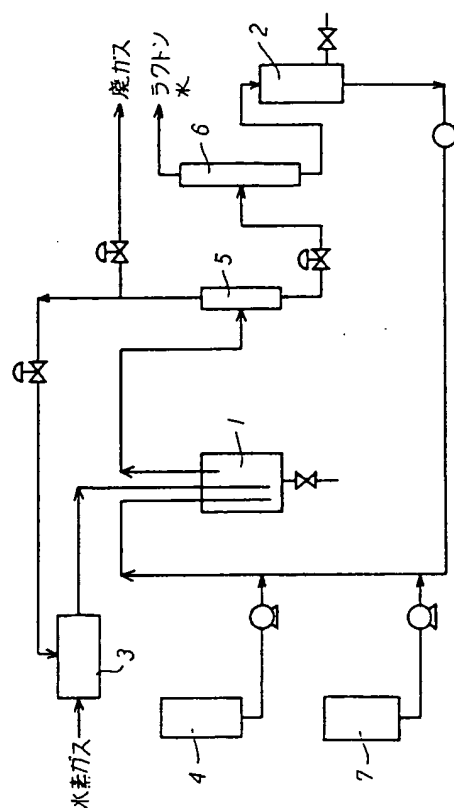
は有機ホスフィン容器である。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 木 邑 林



第1図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

// C 07 B 61/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

8217-4H

②発 明 者 亀 尾

広 志

岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内